

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-168088

(43)Date of publication of application : 20.06.2000

(51)Int.Cl.

B41J 2/05

B41J 2/16

(21)Application number : 10-348040

(71)Applicant : CASIO COMPUT CO LTD

(22)Date of filing : 08.12.1998

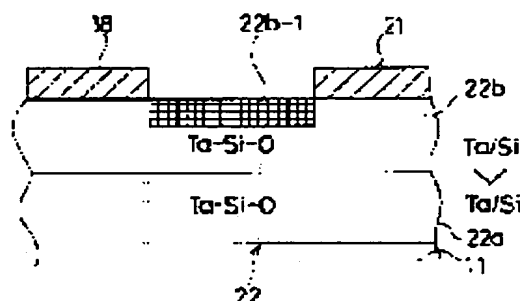
(72)Inventor : TANAKA KOICHI
NAKAMURA OSAMU

(54) HEATING RESISTOR AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heating resistor having a protecting film of a film thickness of 100–500 Å; and a high resistance to cavitation damage and electrolytic etching and its manufacture.

SOLUTION: An approximately 7000 Å; film of a double-layer structure of TaSiO is first formed by a thin film formation technique, on which an electrode film is formed. An electrode pattern of a common electrode 18 and an individual wiring electrode 21 is formed to the electrode film by a photolithographic technique, and a heating element pattern of a 40 μm × 40 μm heating part 22 is formed to a resistor film of the double-layer structure. An Si/Ta mole ratio of an upper layer 22b of the resistor film of the double-layer structure is set smaller than an Si/Ta mole ratio of a lower layer 22a. The upper layer 22b including much Ta is oxidized with heat by annealing (heat treatment) for 10 minutes at a substrate temperature of 400° C. In consequence, a 100–500 Å; autooxidation protecting layer 22b-1 of a TaSiO film is formed on the heating part 22.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.07.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] An exoergic resistor of a thermal ink jet arm head which carries out the regurgitation of the ink drop from a nozzle hole which are prepared on a substrate, and an interface with supplied ink is made to generate air bubbles by pyrexia, and corresponds to it characterized by providing the following [two or more] The 1st Ta-Si-O layer this -- a laminating is carried out on the 1st Ta-Si-O layer -- having -- this -- the 2nd Ta-Si-O layer of a Si/Ta mole ratio smaller than a Si/Ta mole ratio of the 1st Ta-Si-O layer -- this -- an oxidizing zone formed on the 2nd Ta-Si-O layer

[Claim 2] Said 1st Ta-Si-O layer is an exoergic resistor according to claim 1 which mole-ratio Si/Ta of Si and Ta is " $0.47 < \text{Si/Ta} < 0.75$ " in a presentation, and is characterized by being "25 mol % $\leq \text{O} \leq 40$ mol %."

[Claim 3] Said 2nd Ta-Si-O layer is an exoergic resistor according to claim 1 or 2 characterized by mole-ratio Si/Ta of Si and Ta being " $0 < \text{Si/Ta} \leq 0.15$ " in a presentation.

[Claim 4] Said oxidizing zone is an exoergic resistor according to claim 1, 2, or 3 characterized by thickness being 100Å - 500Å.

[Claim 5] A manufacture method of an exoergic resistor of a thermal ink jet arm head characterized by providing the following The 1st sputtering production process which forms the 1st Ta-Si-O layer on a substrate using the 1st target which embedded Si of a predetermined amount to Ta board The 2nd sputtering production process which forms the 2nd Ta-Si-O layer on said 1st Ta-Si-O layer using the 2nd target which embedded Si of rates fewer than said 1st target to Ta board on said 1st Ta-Si-O layer, and an annealing production process which forms a thermal oxidation film in a field used as the exoergic section on said the 2nd Ta-Si-O layer

[Claim 6] It is the manufacture method of an exoergic resistor according to claim 5 which a Si/Ta mole ratio of said 1st target is 1/3, and is characterized by a Si/Ta mole ratio of said 2nd target being 1/9.

[Claim 7] For 1×10^{-6} to 6 or less Torrs, and substrate temperature, a degree of vacuum is [said 1st and 2nd sputtering production processes both / 150 degrees C - 400 degrees C and membrane formation speed] the manufacture method of an exoergic resistor according to claim 5 or 6 that it is 15Å / min - 40Å / min, and is characterized by being carried out in an argon gas ambient atmosphere.

[Claim 8] Said annealing production process is the manufacture method of an exoergic resistor according to claim 5, 6, or 7 which are 400 degrees C and heat treatment for 10 minutes, and is characterized by being carried out after circuit pattern forming in said exoergic section.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] This invention relates to the exoergic resistor which has resistance in cavitation damage and an electric corrosion, and generates air bubbles with sufficient thermal efficiency.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the printer of an ink jet method is used widely. There are a thermal jet method which flies an ink drop by the force which air bubbles generate, a piezo method which flies an ink drop according to deformation of a piezoresistive element (piezoelectric device) in the printer by this ink jet method.

[0003] According to the production process that these make color-material slack ink an ink drop, and it carries out the regurgitation toward the direct recording paper. In comparison with the electrophotography method using the toner which is powder-like mark material, printing energy is low and ends. Since colorization is easy and a printing dot can be made small by mixing of ink, it is high definition, and it is the printing method which there is no futility in the amount of the ink used for printing, is excellent in cost performance, and is widely used as a printer for personal especially for this reason.

[0004] And the above-mentioned thermal jet method has two kinds of configurations with the discharge direction of an ink drop. That is, there are a thing of a configuration of carrying out the regurgitation in the direction parallel to the exoergic side of a heater element and a thing of a configuration of carrying out the regurgitation in the direction perpendicular to the exoergic side of a heater element.

[0005] drawing 8 (a), (b), and (c) the thing of a configuration of carrying out the regurgitation in the direction parallel to the exoergic side of a heater element -- it is -- this drawing (d), (e), and (f) The thing of a configuration of carrying out the regurgitation in the direction perpendicular to the exoergic side of a heater element is shown typically, respectively. this drawing (a) Or (d) on a silicon substrate 1, a heater element 2 forms so that it may be shown -- having -- **** -- this drawing (a) **** -- the side of a heater element 2 -- this drawing (d) **** -- a heater element 2 is countered and the orifice 4 is formed. The above-mentioned heater element 2 is connected to the non-illustrated electrode, and the firm gas of the ink 5 is carried out to the ink passage in which the heater element 2 is formed.

[0006] In order to make an ink drop breathe out from this orifice 4 First, this drawing (b) Or (e) By energization according to image information so that it may be shown ** These nucleus air bubbles coalesce and the film air bubbles 6 are generated. a heater element 2 is heated and nucleus air bubbles are generated on this heater element 2 -- making -- ** -- ** these film air bubbles 6 -- adiabatic expansion -- carrying out -- growing up -- surrounding ink -- push **** -- thereby, ink 5' extrudes from an orifice 4 -- having -- this extruded ink 5' -- this drawing (c) Or (f) It becomes the ink drop 7 and is breathed out towards space from an orifice 4 so that it may be shown. then, the film air bubbles with which ** above grew take heat in surrounding ink -- having -- contracting -- ** -- just -- being alike -- film air bubbles disappear and heating of the following heater element is stood by. A series of production process ** - ** are performed

in an instant.

[0007] The thing of a configuration of carrying out the regurgitation of the ink drop in the direction perpendicular to the exoergic side of the above-mentioned heater element is called the roof shooter mold thermal ink jet arm head, and it is known that power consumption will be very small and will end. Moreover, there is the method of bundling up two or more heater elements, each drive circuit, and an orifice using silicon LSI formation technology and thin film coating technology as a process of the thermal ink jet arm head for full color in this format, and forming in a monolithic.

[0008] According to this method, if resolution is the print head of 360dpi (dots per inch) at a substrate with a width of face of about 10mm, for example, 128 heater elements, drive circuits, and orifices will be formed, and if it is the case where resolution is 720dpi, 256 heater elements, drive circuits, and orifices will be formed.

[0009] By the way, the film-boiling phenomenon is used for above production process **-. It is based on how for the film-boiling phenomenon in which it is used for a thermal ink jet arm head "to raise, rapidly the skin temperature of the body which touches a liquid" for the latter, although a film-boiling phenomenon is discovered when the body heated by the elevated temperature like quenching of iron was soaked into the liquid, and when the skin temperature of the body which touches a liquid is raised rapidly. In this film-boiling phenomenon, the phenomenon of occurring when the air bubbles generated in the above-mentioned liquid disappear is called cavitation.

[0010] Drawing 9 (a) and (b) It is drawing showing typically growth of the air bubbles concerning the regurgitation of the above-mentioned ink drop, and the process of disappearance. This drawing (a) The growth of air bubbles and the process of disappearance by this are indicated to be the heating element 2 experimentally set as the opening pool 8 with a depth of 1mm (millimeter) for every microsecond till 0 - 6 microseconds (microsecond). Moreover, this drawing (b) The energization timing to a heating element 2 is shown.

[0011] This drawing (a) While the heating element 2 was heated in 0 - 1 microsecond, and nucleus air bubbles grew in 1 - 2 microseconds and continuing [from 2 microseconds] till 3 microseconds so that it might be shown, the air bubbles which carry out the regurgitation of the ink drop were generated, and in 3 microseconds, contraction of the air bubbles has already started. And the cavitation accompanied by negative pressure occurs like for the arrow head a-1 of this drawing, a-2, and a-3 to show until air bubbles disappear in 6 microseconds.

[0012] And the destructive power by this cavitation works as force which is going to tear off a heating element 2 from an installation side. In the case of an opening pool with an above-mentioned depth of 1mm, the impulse force is 1000 ton/cm². It is said that it reaches.

[0013] Although the area of the heater element of a thermal ink jet arm head is 40micrometerx40micrometer about, if it converts by this surface ratio, that impulse force will become a value of about 16kg (kilogram). And in order to prevent generating of this cavitation damage, preparing a cavitation damage prevention layer in a heater element side is performed as a general method.

[0014] Drawing 10 is drawing showing such a conventional heater element typically. As shown in this drawing, it is inserted into common electrode 9a and individual wiring electrode 9b, and the heater element 2 (exoergic section of Ta-Si-O layer 2a) is formed in Ta-Si-O layer 2a formed on the non-illustrated silicon substrate. On this heater element 2, autooxidation film 2b as a cavitation damage prevention layer is formed.

[0015] By the way, the thermal ink jet arm head mentioned above is formed on a silicon substrate at a monolithic, and the magnitude of a heater element is 40micrometerx40micrometer about. The autooxidation film by thermal oxidation is formed in besides. The thickness of this autooxidation film is dozens of A. In the case of monolithic structure, there is a limit of being about 400 degrees C in heating temperature, heating temperature cannot be raised any more, and the above-mentioned thickness cannot be thickened.

[0016]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, if it is got blocked and is going to manufacture the low thermal ink jet arm head of a damage incidence rate, the more reliable thing

the protective coat of thickness at least 100A or more is [the thing] needed will have become clear. Therefore, by the above-mentioned autooxidation film, it had the problem that thickness was too thin.

[0017] For this reason, the protective coat of dedication needed to be formed not using an autooxidation film but using other proper materials. As a protective coat material of such dedication, silicon oxide (SiO_2), a magnesium oxide (MgO), an aluminum oxide (AlO_3), tantalum oxide (TaO), zirconium oxide (GrO), etc. are known.

[0018] By the way, it does not say that what is necessary is just thick, if too thick, the exoergic effectiveness for gassing of a heater element will fall, energy loss becomes large, and the protective coat is very uneconomical. Therefore, although it is desirable that it is 500A or less even if thick, there is nothing that is equal to use as a protective coat in thickness 500A or less practically in the above-mentioned protective coat material. Moreover, a report is not made, either, although it is otherwise equal to use as a protective coat by thickness 500A or less.

[0019] The technical problem of this invention is offering the exoergic resistor equipped with the protective coat which has resistance strong against cavitation damage and an electric corrosion by 100A or more thickness 500A or less, and its manufacture method in view of the above-mentioned conventional actual condition.

[0020]

[Means for Solving the Problem] First, two or more exoergic resistors of invention according to claim 1 are prepared on a substrate. It is the exoergic resistor of a thermal ink jet arm head which carries out the regurgitation of the ink drop from a nozzle hole which an interface with supplied ink is made to generate air bubbles by pyrexia, and corresponds to it. The 1st Ta-Si-O layer, this -- a laminating is carried out on the 1st Ta-Si-O layer -- having -- this -- the 2nd Ta-Si-O layer of a Si/Ta mole ratio smaller than a Si/Ta mole ratio of the 1st Ta-Si-O layer -- this -- it has an oxidizing zone formed on the 2nd Ta-Si-O layer, and is constituted.

[0021] For example, a thing [constituting a Ta-Si-O layer of the above 1st like, so that mole-ratio Si/Ta of Si and Ta may be " $0.47 < \text{Si/Ta} < 0.75$ " in a presentation and it may be " $25 \text{ mol \%} \leq \text{O} \leq 40 \text{ mol \%}$ "] according to claim 2 is desirable. Moreover, a thing [constituting a Ta-Si-O layer of the above 2nd in a presentation, like, so that mole-ratio Si/Ta of Si and Ta may be " $0 < \text{Si/Ta} \leq 0.15$ "] according to claim 3 is desirable, for example. Moreover, like for example, claim 4 publication, the above-mentioned oxidizing zone is constituted so that thickness may be 100A - 500A.

[0022] Next, a manufacture method of an exoergic resistor according to claim 5 The 1st sputtering production process which forms the 1st Ta-Si-O layer on a substrate using the 1st target which is the manufacture method of an exoergic resistor of a thermal ink jet arm head, and embedded Si of a predetermined amount to Ta board, The 2nd sputtering production process which forms the 2nd Ta-Si-O layer on a Ta-Si-O layer of the above 1st using the 2nd target which embedded Si of rates fewer than the 1st target of the above to Ta board on a Ta-Si-O layer of the above 1st, It grows into a field used as the exoergic section on a Ta-Si-O layer of the above 2nd including an annealing production process which forms a thermal oxidation film.

[0023] And a Si/Ta mole ratio of the 1st target of the above is $1/3$, and a thing [that it is $1/9$] according to claim 6 of a Si/Ta mole ratio of the 2nd target of the above is [like] desirable, for example. Moreover, like for example, claim 7 publication, for a degree of vacuum, 1×10 to 6 or less Torrs and substrate temperature are [150 degrees C - 400 degrees C and membrane formation speed] $15 \text{ A} / \text{min} - 40 \text{ A} / \text{min}$, and the above 1st and the 2nd sputtering production process are both made to be performed in an argon gas ambient atmosphere. Moreover, it is 400 degrees C and heat treatment for 10 minutes, and a thing [carrying out after circuit pattern forming in the above-mentioned exoergic section] according to claim 8 of the above-mentioned annealing production process is [like] desirable, for example.

[0024] A heater element equipped with a protective layer which generates air bubbles with sufficient energy efficiency by this, and can receive neither cavitation damage nor an electric corrosion easily is realized.

[0025]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained,

referring to a drawing. Drawing 1 (a) It is drawing in the gestalt of 1 operation showing a full color thermal ink jet arm head (only henceforth a color arm head), and is this drawing (b). It is drawing showing the condition of having formed a majority of the color arm heads on the silicon wafer.

This drawing (a) The shown color arm head 10 consists of configurations by which four single arm heads 12 (12a, 12b, 12c, 12d) have been arranged together with a little big substrate 11 top.

[0026] The nozzle train 13 of one train which consists of many nozzles (orifice) is formed in the orifice plate 14, and the nozzle train 13 of four trains is formed in each above-mentioned single arm head 12 as the color head 10 whole. These nozzle trains 13 are constituted so that the regurgitation of the ink of the black (Bk) sole possession of is taken in order by the left for example, from the method of the right at a part for Kurobe of the ink and the alphabetic character of three colors of the yellow (Y) which is subtractive primary colors, a Magenta (M), and cyanogen (C), or an image may be carried out, respectively.

[0027] Such a color arm head 10 can equip the chip of outline 8.5mmx19.0mm magnitude with 128 nozzle x4 train =640 nozzle, if it is the case where resolution is 360dpi, and if it is the case where resolution is 720dpi, it can form 256 nozzle x4 train =1280 nozzle in the chip of 8.5mmx19.0mm magnitude mostly.

[0028] And this drawing (b) Such a color head substrate is divided with a scribe line on the silicon wafer 15 of one sheet, a large number (for example, 90 or more pieces) formation is carried out, and it passes through the manufacturing process mentioned later so that it may be shown, and it is this drawing (a). After completing so that it may be shown, it is separately started from a silicon wafer 15.

[0029] Drawing 2 (a) It is drawing showing the production process of the beginning of the manufacturing process of the above-mentioned color arm head 10, and a plan is shown in an upper case, A-A' cross-section view drawing of an upper case is shown in the middle, and B-B' cross-section view drawing of an upper case is shown in the lower berth. Moreover, drawing 2 (b) Drawing 2 (a) The part which shows the continuing production process and is shown in the upper case, the middle, and the lower berth is drawing 2 (a). The part shown in an upper case, the middle, and the lower berth is supported. And drawing 2 (c) It is drawing showing the last production process, and is drawing 1 (a) to an upper case. It is expanded and shown. The part besides shown in a stage list at the middle and the lower berth is drawing 2 (a). It is a part corresponding to an upper case, the middle, and the lower berth. in addition, these drawing 2 (a), (b), and (c) **** -- when illustrating, 128 pieces or 256 heater elements, and an orifice are represented with five heater elements and an orifice for convenience, and it is shown.

[0030] The following, drawing 2 (a), (b), and (c) The manufacture method of the color arm head 10 is previously explained from the fundamental manufacture method, referring to. First, as a production process 1, while forming a drive circuit and its terminal in each substrate divided on the silicon wafer 4 inches or more by LSI formation processing, a passivation film with a thickness of 1-2 micrometers is formed, and while performing contact drilling to the above-mentioned terminal after this, the passivation film of a unnecessary portion is removed.

[0031] Next, the exoergic resistance film for forming the heater element which consists of Ta-Si-O, using thin film coating technology, such as sputtering technology, as a production process 2 is formed by the thickness of 4000A, and the electrode layer for forming a common electrode and an individual wiring electrode is formed. As for this electrode layer, it is desirable to consider as the multilayer structure which carried out the laminating of the electrode layer by Au to the barrier metal film which consists of W-aluminum (or W-Ti, W-Si) etc. and HOTORISO technology -- an electrode layer -- the pattern of a wiring (case where barrier metal film is formed -- the barrier metal film) portion -- forming -- an exoergic resistance film -- about 40 [for example,] -- the outcrop of a micrometerx40micrometer square is formed. Thereby, the pattern of a detailed heater element (exoergic section) is formed.

[0032] Drawing 2 (a) The condition immediately after completing an above-mentioned production process 1 and an above-mentioned production process 2 is shown. That is, on a substrate 11, the drive circuit 16 and its terminal 17 (refer to drawing 1 (a)) are formed, and the common electrode 18 (18a, 18b), the common electrode electric supply terminal 19 (refer to drawing 1 (a)), the individual wiring electrode 21, and many heater elements 22 are formed further.

[0033] Then, the septum member which consists of organic materials, such as photosensitive polyimide, that the ink way corresponding to each heater element 22 should be formed as a production process 3 is formed in a height of about 20 micrometers by coating. After patterning this, the cure (desiccation hardening, baking) which applies 300 degrees C - 400 degrees C heat is performed, and the septum by the above-mentioned photosensitive polyimide with a height [after a cure] of 10 micrometers is formed on a substrate 11, and it is made to fix by the case for 2 hours for 30 minutes to 60 minutes.

[0034] Furthermore, as a production process 4, a groove ink supply way is formed in the field of the above-mentioned substrate 11 by wet etching or the sandblasting method, and the ink feed hole which opens for free passage on this ink supply way further, and carries out a opening to an inferior surface of tongue is formed.

[0035] Drawing 2 (b) The condition immediately after completing an above-mentioned production process 3 and an above-mentioned production process 4 is shown. That is, groove ink supply way 23 and tubed ink feed hole 24 are formed, and the septum 25 (25, 25-1, 25-2) is formed between common electrode 18 (18a) portion located in the left-hand side of the ink supply way 23, the portion in which the individual wiring electrode 21 of the method of the right is arranged, and each heater element 22. As for this septum 25, the configuration in which the portion 25-2 into which the portion 25-1 on the individual wiring electrode 21 begins to be extended between the drum of a comb, then each heater element 22 is equivalent to the gear tooth of a comb is made.

[0036] Thereby, the detailed individual ink way where a heater element 22 is located in the root portion between that gear tooth and gear tooth is formed only for the number of heater elements 22 by using the gear tooth of this comb as a bridgewall. By changing the length of the gear tooth of this comb, the conductance to which ink circulates changes and also influences interference between the ink which flows an adjoining individual ink way.

[0037] Then, as a production process 5, the coating of the thermoplastic polyimide as adhesives is carried out to 2-5 micrometers in thickness ultra-thin at that one side, the orifice plate of a film with a thickness of 10-30 micrometers it is thin from polyimide is stuck on the maximum upper layer of the above-mentioned laminated structure, the ink way formed by the septum 25 is covered, and this forms a detailed individual ink way and a common ink way. And it pressurizes heating at 200-300 degrees C, and an orifice plate is made to fix. Then, a metal membrane with a thickness [, such as nickel, Cu, or aluminum,] of about 0.5-1 micrometer is formed in the orifice plate surface.

[0038] Furthermore, as a production process 6, the metal membrane on an orifice plate is patternized, and the mask for etching polyimide alternatively is formed, then it passes through an orifice plate, drilling of 40 micrometers phi-20 micrometerphi is carried out according to the above-mentioned metal membrane mask by a recon wave etching system etc., and package formation of many nozzle holes (orifice) is carried out.

[0039] Drawing 2 (c) The condition immediately after completing an above-mentioned production process 5 and an above-mentioned production process 6 is shown. The orifice plate 14 by which coating was carried out to one side in thermoplastic polyimide 26 covers all the fields except the drive circuit terminal 17 and the common electrode electric supply terminal 19 in the maximum upper layer of a substrate 11, and a laminating is carried out to it. Namely, by this The ink way mentioned above has a top covered, the individual ink way 28 of the shape of a pit of the height corresponding to 10 micrometers in thickness of a septum 25 is formed, and the common ink way 29 with a height of 10 micrometers which makes this individual ink way 28 and the ink supply way 23 mentioned above open for free passage is formed.

[0040] And a metal membrane 31 is formed in the upper surface, and the nozzle hole 32 for ink regurgitation (orifice) is formed in the portion corresponding to a heater element 22 of dry etching at the orifice plate 14. Thus, the single arm head 12 equipped with the nozzle hole 32 of one train is created, these [four] are formed successively, and it is drawing 1 (a). The shown full color thermal ink jet arm head (color arm head) 10 is completed on a silicon wafer 15 (refer to drawing 1 (b)).

[0041] In addition, the selection ratio of resin and a metal membrane is obtained about 100

outline because the metal membrane for the above-mentioned masks uses nickel, Cu, or aluminum. Therefore, it is enough for the dry etching of a 20-40-micrometer polyimide film to form a mask by the metal membrane 1 micrometer or less.

[0042] Thus, according to the manufacture method mentioned above, it is possible to constitute in a monolithic the color arm head 10 which consists of a single arm head of four trains, and it can also arrange the physical relationship of each train correctly by the manufacturing technology of today's semiconductor.

[0043] So far, it is processed in the state of a wafer. And a dicing saw etc. is used, finally, and it divides according to an individual for every unit, and dice bonding is carried out to a mounting substrate, terminal strapping is carried out to it, and the color arm head 10 of a practical unit is completed. [as a production process 7] [along a scribe line]

[0044] On the occasion of printing, each heater element 22 energizes this color arm head 10 alternatively according to printing information, it generates heat in an instant, a film-boiling phenomenon is generated, and an ink drop is breathed out from the nozzle hole 32 corresponding to that heater element 22. With such a thermal ink jet arm head, an ink drop is breathed out in the abbreviation globular form of the magnitude corresponding to the path of a nozzle hole, on space, serves as magnitude of a twice as many diameter as ****, and is printed.

[0045] By the way, although the fundamental manufacture method was explained in the manufacturing process of the color arm head 10 mentioned above, in addition to the above-mentioned fundamental manufacture method, special creativity is put on formation of a heater element 22 as a feature in the gestalt of this operation. And while generating air bubbles with sufficient energy efficiency, he is trying to obtain a heater element with resistance strong against cavitation damage or an electric corrosion by this device. Hereafter, this is explained.

[0046] Drawing 3 is drawing showing typically the configuration of the heater element 22 formed in the production process 2 which manufactures the color arm head 10 in the gestalt of this operation. in addition -- this drawing -- drawing 2 (a), (b), and (c) it can refer to -- as -- drawing 2 (a), (b), and (c) the same portion as the shown configuration -- drawing 2 (a), (b), and (c) The same number is given and shown.

[0047] In manufacture of the thermal ink jet arm head (color arm head) in the gestalt of this operation, by the production process 2 first mentioned above, as shown in drawing 3 , a resistor film with a thickness of about 7000Å it is thin from Ta-Si-O with thin film coating technology is formed with two-layer structure. Furthermore, an electrode layer is formed on this, by HOTORISO technology, the electrode pattern of the common electrode 18 and the individual wiring electrode 21 is formed in an electrode layer, and the heater element pattern of the 40micrometerx40micrometer exoergic section 22 is formed in the resistor film of two-layer structure.

[0048] By Ta-Si-O layer 22a (1st Ta-Si-O layer) of the lower part of the resistor film of the above-mentioned two-layer structure, and upside Ta-Si-O layer 22b (2nd Ta-Si-O layer), the rate of Si is formed few rather than lower Ta-Si-O layer 22a for the upside Ta-Si-O layer 22b. that is, if the mole ratio of Ta and Si is expressed as Ta/Si (the following -- the same), it is "Ta/Si of up layer" > "Ta/Si of a lower layer."

[0049] In order to make this structure form, therefore, it is in the following method. SUBATTA equipment is used. Namely, lower 1st layer 22a The target which embedded Si of a predetermined amount to Ta board is used (it is Ta:Si=3:1 at a mole ratio). After exhausting the inside of a vacuum layer to 1x10 to 6 or less Torrs, specified quantity installation of the argon gas is carried out. 400 degrees C of substrate temperature are preferably made into about 200 degrees C from 150 degrees C. Membrane formation speed From 15Å / min to 40Å / min After forming membranes slowly from usual in thickness of about 3600Å as about 20Å / min preferably, upside 2nd layer 22b Using another target (it is Ta:Si=9:1 at a mole ratio) on 1st layer 22a, the above-mentioned membrane formation is followed and a film with few rates of Si than the film of 1st layer 22a is formed in thickness of about 3400Å on 1st layer 22a and these conditions. In addition, in this production process, the presentation of the Ta-Si-O film obtained can be changed by changing sputtering power. Wiring Bataan is formed next.

[0050] Thus, the rate of Si forms few films with many rates of Ta rather than lower layer 22a as

up layer 22b, and, next, it is made to oxidize thermally by performing annealing for 10 minutes (heat treatment) at 400 degrees C. Of this thermal oxidation, autooxidation protective layer 22b-1 of a TaSiO film is formed on the exoergic section 22 by 100A or more thickness of 500A or less. In addition, at the above-mentioned annealing production process, since the presentation ratio of Ta of up layer 22b is large, if even the annealing temperature of about 200 degrees C spends many hours more than for 10 minutes, the oxide film of sufficient thickness will be obtained.

[0051] Generally, although the oxide film of Ta-Si-O showed resistance strong against cavitation damage or an electric corrosion even if it was thin, as shown in drawing 10, it was that in which the dissatisfaction remains on the reliability as a thermal ink jet arm head.

[0052] However, even if it considers that the reliability as a thermal ink jet arm head is 100A or more in thickness as mentioned above, it can be said that the resistance to cavitation damage and an electric corrosion is enough. Moreover, a lower layer only differs in the content ratio of Si from the 2nd layer, since it is the respectively same Ta-Si-O layer, it excels in adhesion, and after [most] membrane formation can be unified and a good condition can be maintained in respect of thermal efficiency etc. as the exoergic section 22 also in this point.

[0053] In this case, although its resistivity is small since portions other than the autooxidation film of an up layer have the large content of Ta, and pyrexia sufficient by just this is not acquired, since the Ta-Si-O layer with large resistivity is allotted to the lower layer in this invention, pyrexia sufficient as the whole exoergic resistance film is acquired.

[0054] Drawing 4 (a) and (b) In order to investigate change of the chemical bond condition before and behind heat treatment (annealing) of a Ta-Si-O film, it is drawing showing the result of having measured the surface condition by X-ray photoelectron spectroscopy (ESCA). Heat treatment is for [400 degrees-C] 10 minutes. This drawing (a) BAINDENGU energy is shown on those with measurement data before heat treatment, and a horizontal axis from "34" to "20", and measurement counted value is shown on the axis of ordinate on "0" to "10000." And this drawing (b) It is the measurement data after heat treatment, and BAINDENGU energy is shown on a horizontal axis from "34" to "20" like the above, and measurement counted value is shown on the axis of ordinate on "0" to "14000."

[0055] This drawing (a) Before heat treatment, 4f peak of Ta simple substance and 4f peak which shows association equivalent to Ta 2O5 are observed so that it may be shown. And this drawing (b) After heat treatment disappears so that it may be shown, and 4f peak of Ta simple substance is Ta 2O5. It has checked that the reinforcement of 4f peak which shows-like association was stronger than 4f peak before heat treatment (a thick continuous line shows to this drawing (b)).

[0056] Drawing 5 (a) and (b) In order to investigate change of the chemical bond condition before and behind heat treatment of a Ta-Si-O film like the above, it is drawing showing the result of having measured the surface condition by X-ray photoelectron spectroscopy (ESCA). This drawing (a) BAINDENGU energy is shown on those with measurement data before heat treatment, and a horizontal axis from "110" to "94", and measurement counted value is shown on the axis of ordinate on "0" to "5000." And this drawing (b) It is the measurement data after heat treatment, and BAINDENGU energy is shown on a horizontal axis from "110" to "94" like the above, and measurement counted value is shown on the axis of ordinate on "0" to "6000."

[0057] This drawing (a) Before heat treatment, it is shown that the signals from 2P orbit of Si are Ta-Si, TaSiOx, and SiOx so that it may be shown. and this drawing (b) it is shown -- as -- after heat treatment -- the peak of Si -- setting -- SiO2 etc. -- association equivalent to a good insulating oxide film was not formed, but it has checked seldom changing.

[0058] As mentioned above, it is thought that oxidation with a Ta-Si-O film advances focusing on the surroundings of Ta atom. Therefore, if Ta forms abundant films, it will be expected that thermal oxidation advances more. Therefore, the membrane formation experiment to which the rate of Si/Ta was changed was conducted.

[0059] Drawing 6 is the chart showing the resistivity (momegacm) the annealing front by the sample (Ta-Si-O film) which is five kinds from which the presentation of Ta-Si-O differs, and after annealing. This drawing shows the presentation before annealing of the sample of sample numbers and these sample numbers (Ta, Si, and O comparatively mol %), the resistivity in front of

annealing and the resistivity (momegacm) after annealing, membrane formation equipment ID, analytical method, and a Si/Ta mole ratio.

[0060] Formation of the film of sample numbers 1 and 2 used usual DC SUBATTA ring equipment. A [this equipment] is written in the table. What embedded Si of a predetermined amount to Ta board was used for the target. After exhausting the inside of a vacuum layer to 1×10^{-6} or less Torrs, specified quantity installation of the argon gas was carried out, and SUBATTA was performed. Substrate temperature is about 200 degrees C, and membrane formation speed is about 20A / min. Presentation change was performed by changing spatter power.

[0061] Moreover, formation of the film shown in sample numbers 3, 4, and 5 used DC ignition-magneto RONSUBATTA ring equipment. B [this equipment] is written in the table. What put Si tip of a predetermined amount on Ta board was used for the target. Substrate temperature is a result and membrane formation speed is about 100A / min. Presentation change was performed by changing the rate of Si in a target.

[0062] The thickness of the oxide film of the sample of sample numbers 1 and 2 was about 50A after the annealing treatment after membrane formation, and it was the scaling film of thickness equivalent to the conventional thing. Moreover, measurement of 4 probe sheet resistance is possible also even for after annealing, and it became clear that it was not a good oxide film from this point, either.

[0063] The sample of a sample number 3 is the target of Ta simple substance. It is crystallizing and Ta differs from other films which used TaSi as the target. Since it is thought of with since it is amorphous that a TaSiO film shows good resistance to cavitation damage, the sample of this sample number 3 is excepted. Except this sample, it was before and after annealing and was altogether amorphous.

[0064] And measurement of 4 probe sheet resistance is impossible also even for after annealing, and, as for the film of sample numbers 4 and 5, it became clear that it was a good oxide film.

Drawing 7 is drawing showing the analysis result of the depth direction of the Auger photoelectron spectroscopy of the sample of the above-mentioned sample number 4. This drawing expresses sputtering time amount with a horizontal axis per part, and expresses the concentration of a film presentation to the axis of ordinate. From this drawing, it becomes clear that the oxide film with a thickness of about 200A is formed. Moreover, in the experiment, it has become clear by making the rate of Ta increase that it is possible to make thickness increase.

[0065]

[Effect of the Invention] Since the exoergic resistor film which consists of Ta-Si-O for forming the exoergic section is made into the two-layer structure of a lower layer and an up layer with the presentation ratio of Si smaller than it according to this invention as explained to details above It becomes possible to create a thermal ink jet arm head with the high reliability equipped with the exoergic resistance film which can form in the thickness of 100A or more the oxide film formed in the Ta-Si-O film of a management by heat treatment, therefore has resistance strong against cavitation damage and an electric corrosion.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] (a) Drawing and (b) which show the full color thermal ink jet arm head in the gestalt of ** 1 operation It is drawing showing the condition of having formed a majority of the substrates (chip) on the silicon wafer.

[Drawing 2] (a) The plan showing the production process of the beginning of ** thermal ink jet head manufacture, a cross section, and (b) The plan showing the following production process, a cross section, and (c) It is the plan and cross section showing the last production process.

[Drawing 3] It is drawing showing typically the configuration of the heater element formed in the thermal ink jet arm head in the gestalt of this operation.

[Drawing 4] (a) and (b) It is drawing (the 1) showing the result of having measured change of the chemical bond condition before and behind heat treatment of a Ta-Si-O film by X-ray photoelectron spectroscopy (ESCA).

[Drawing 5] (a) and (b) It is drawing (the 2) showing the result of having measured change of the chemical bond condition before and behind heat treatment of a Ta-Si-O film by X-ray photoelectron spectroscopy (ESCA).

[Drawing 6] It is the chart showing the resistivity (momegacm) the annealing front by the sample (Ta-Si-O film) which is five kinds from which the presentation of Ta-Si-O differs, and after annealing.

[Drawing 7] It is drawing showing the analysis result of the depth direction of the Auger photoelectron spectroscopy of the sample of a sample number 4.

[Drawing 8] (a), (b), and (c) Drawing showing the configuration which carries out the regurgitation in the direction parallel to the exoergic side of the heater element of an ink jet arm head, (d), (e), and (f) It is drawing showing the thing of a configuration of carrying out the regurgitation in the direction perpendicular to the exoergic side of a heater element.

[Drawing 9] (a) and (b) It is drawing showing typically growth of the cavitation air bubbles concerning the regurgitation of an ink drop, and the process of disappearance.

[Drawing 10] It is drawing showing typically an oxide-film layer with the conventional thin heater element.

[Description of Notations]

1 Silicon Substrate

2 Heater Element (Heating Element)

2a Ta-Si-O layer

2b Autooxidation film

3 Orifice Plate

4 Orifice

5 Ink

5' Extruded ink

6 Film Air Bubbles

7 Ink Drop

8 Opening Pool

9a Common electrode

9b Individual wiring electrode
10 Thermal Ink Jet Arm Head in Gestalt of 1 Operation
11 Substrate (Chip)
12 (12a, 12b, 12c, 12d) Mono-color arm head
13 Nozzle Train
14 Orifice Plate
15 Silicon Wafer
16 Drive Circuit
17 Terminal
18 (18a, 18b) Common electrode
19 Common Electrode Electric Supply Terminal
21 Individual Wiring Electrode
22 Heater Element
23 Ink Supply Way
24 Ink Feed Hole
25 (25, 25-1, 25-2) Septum
26 Thermoplastic Polyimide
28 Individual Ink Way
29 Common Ink Way
31 Metal Membrane
32 Nozzle Hole (Orifice)

[Translation done.]

(11)特許出願公開番号

特開2000-168088

(P2000-168088A)

(43)公開日 平成12年6月20日(2000.6.20)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

FI

テーマコート* (参考)

B 4 1 J 2/05
 2/16

B 4 1 J 3/04

103B 2C057
103H

審査請求 未請求 請求項の数 8 O.L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平10-348040

(22)出願日 平成10年12月8日(1998. 12. 8)

(71)出願人 000001443

カシオ計算機株式会社

東京都渋谷区本町1丁目6番2号

(72)発明者 田中 幸一

東京都青梅市今井3丁目10番6号 カシオ
計算機株式会社青梅事業所内

(72) 究明者 中村 修

東京都青梅市今井3丁目10番6号 カシオ
計算機株式会社青梅事業所内

(74)代理人 100074099

弁理士 大管 義之

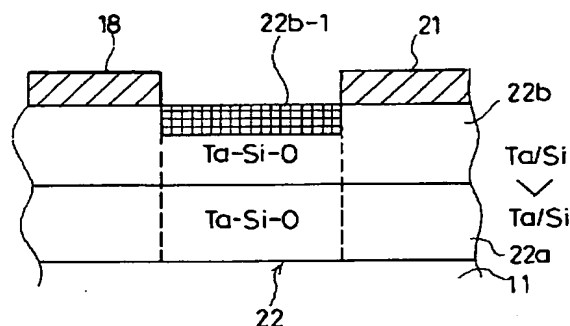
Fターム(参考) 20057 AF65 AF91 AG14 AG46 AG50
AP02 AP14 AP52 AQ02 BA04
BA13

(54) 【発明の名称】 発熱抵抗体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】100 Å以上500 Å以下の膜厚でキャビテーション損傷と電蝕に強い耐性を有する保護膜を備えた発熱抵抗体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 先ず、薄膜形成技術によりTa-Si-Oからなる約7000Åの2層構造の膜を形成し、更にこの上に電極膜を形成し、ホトリソ技術により、電極膜には共通電極18と個別配線電極21の電極パターンを形成し、2層構造の抵抗体膜には40μm×40μmの発熱部22の発熱素子パターンを形成する。上記2層構造の抵抗体膜の上部層22bのSi/Taモル比は下部層22aのSi/Taモル比よりも小さく形成されている。このTaの多い上部層22bに対して基板温度400℃で10分間のアニール（熱処理）を行って熱酸化させると、発熱部22上に100Å以上500Å以下のTaSiO₂膜の自己酸化保護層22b-1が形成される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に複数個設けられ、供給されたインクとの界面に発熱により気泡を発生させて、対応するノズル孔からインク滴を吐出するサーマルインクジェットヘッドの発熱抵抗体において、

第1のTa-Si-O層と、

該第1のTa-Si-O層上に積層され該第1のTa-Si-O層のSi/Taモル比よりも小さいSi/Taモル比の第2のTa-Si-O層と、

該第2のTa-Si-O層上に形成された酸化層と、

を有することを特徴とする発熱抵抗体。

【請求項2】 前記第1のTa-Si-O層は、組成においてSiとTaのモル比Si/Taが「 $0.47 < Si/Ta < 0.75$ 」で且つ「 $25 \text{モル}\% \leq O \leq 40 \text{モル}\%$ 」であることを特徴とする請求項1記載の発熱抵抗体。

【請求項3】 前記第2のTa-Si-O層は、組成においてSiとTaのモル比Si/Taが「 $0 < Si/Ta \leq 0.15$ 」であることを特徴とする請求項1又は2記載の発熱抵抗体。

【請求項4】 前記酸化層は、層厚が $100 \text{\AA} \sim 500 \text{\AA}$ であることを特徴とする請求項1、2又は3記載の発熱抵抗体。

【請求項5】 サーマルインクジェットヘッドの発熱抵抗体の製造方法であって、

Ta板に所定の量のSiを埋め込んだ第1のターゲットを使用して基板上に第1のTa-Si-O層を形成する第1のスパッタリング工程と、

前記第1のTa-Si-O層上に前記第1のターゲットよりも少ない割合のSiをTa板に埋め込んだ第2のターゲットを用いて前記第1のTa-Si-O層上に第2のTa-Si-O層を形成する第2のスパッタリング工程と、

前記第2のTa-Si-O層上の発熱部となる領域に熱酸化膜を形成するアニール工程と、

を含んで成る発熱抵抗体の製造方法。

【請求項6】 前記第1のターゲットのSi/Taモル比は $1/3$ であり、前記第2のターゲットのSi/Taモル比は $1/9$ であることを特徴とする請求項5記載の発熱抵抗体の製造方法。

【請求項7】 前記第1及び第2のスパッタリング工程は、ともに、真空度が $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 以下、基板温度が $150^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 、成膜速度が $15 \text{\AA}/\text{min} \sim 40 \text{\AA}/\text{min}$ で、アルゴンガス雰囲気中で行われることを特徴とする請求項5又は6記載の発熱抵抗体の製造方法。

【請求項8】 前記アニール工程は、 400°C 、10分間の熱処理であり、前記発熱部への配線パターン形成後に行われることを特徴とする請求項5、6又は7記載の発熱抵抗体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、キャピテーション損傷と電蝕に耐性を有し熱効率良く気泡を発生する発熱抵抗体に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、インクジェット方式のプリンタが広く用いられている。このインクジェット方式によるプリンタには、気泡の発生する力でインク滴を飛ばすサーマルジェット方式や、ピエゾ抵抗素子（圧電素子）の変形によってインク滴を飛ばすピエゾ方式等がある。

【0003】これらは、色材たるインクをインク滴にして直接記録紙に向かって吐出するという工程により、粉末状の印材であるトナーを用いる電子写真方式と比較した場合、印字エネルギーが低くて済み、インクの混合によってカラー化が容易であり、印字ドットを小さくできるので高画質であり、印字に使用されるインクの量に無駄が無くコストパフォーマンスに優れており、このため特にパーソナル用プリンタとして広く用いられている印字方式である。

【0004】そして、上記のサーマルジェット方式には、インク滴の吐出方向により二通りの構成がある。すなわち、発熱素子の発熱面に平行な方向へ吐出する構成のものと、発熱素子の発熱面に垂直な方向に吐出する構成のものとがある。

【0005】図8(a),(b),(c)は、発熱素子の発熱面に平行な方向へ吐出する構成のものであり、同図(d),(e),(f)は、発熱素子の発熱面に垂直な方向に吐出する構成のものをそれぞれ模式的に示している。同図(a)又は(d)に示すように、シリコン基板1上には発熱素子2が形成されており、同図(a)では発熱素子2の側方に、同図(d)では発熱素子2に対向してオリフィス4が形成されている。上記の発熱素子2は不図示の電極に接続されており、発熱素子2が設けられているインク流路にはインク5が常時供給されている。

【0006】このオリフィス4からインク滴を吐出させるには、まず、同図(b)又は(e)に示すように、画像情報に応じた通電により、①発熱素子2を熱してこの発熱素子2上に核気泡を発生させ、②この核気泡が合体して膜気泡6が発生し、③この膜気泡6が断熱膨脹して成長し周囲のインクを押し遣り、これによりオリフィス4からインク5'が押し出され、この押し出されたインク5'は、同図(c)又は(f)に示すように、インク滴7となってオリフィス4から紙面に向けて吐出される。この後、④上記の成長した膜気泡が周囲のインクに熱を取られて収縮し、⑤ついには膜気泡が消滅し、次の発熱素子の加熱を待機する。この一連の工程①～⑤は、瞬時に行われる。

【0007】上記の発熱素子の発熱面に垂直な方向にインク滴を吐出する構成のものは、ルーフシュータ型サー

マルインクジェットヘッドと称されており、消費電力が極めて小さくて済むことが知られている。また、この形式におけるフルカラー用のサーマルインクジェットヘッドの製法としては、シリコンLSI形成技術と薄膜形成技術を利用して、複数の発熱素子と個々の駆動回路とオリフィスを一括してモノリシックに形成する方法がある。

【0008】この方法によれば、例えば約10mmの幅の基板に、解像度が360dpi（ドット／インチ）の印字ヘッドであれば128個の発熱素子と駆動回路とオリフィスが形成され、また、解像度が720dpiの場合であれば256個の発熱素子と駆動回路とオリフィスが形成される。

【0009】ところで、上記の工程①～③には、膜沸騰現象が利用されている。膜沸騰現象は、例えば鉄の焼き入れのように高温に加熱された物体を液体中に漬けた場合と、液体と接する物体の表面温度を急激に上げた場合とに発現するが、サーマルインクジェットヘッドに用いられる膜沸騰現象は後者の「液体と接する物体の表面温度を急激に上げる」方法によっている。この膜沸騰現象において、上記の液体中に発生した気泡が消滅するとき起きる現象は、キャビテーションと呼ばれている。

【0010】図9(a),(b)は、上記のインク滴の吐出に係る気泡の成長と消滅の過程を模式的に示す図である。同図(a)は実験的に水深1mm（ミリメートル）のオープンプール8に設定した発熱体2と、これによる気泡の成長と消滅の過程を0～6μs（マイクロ秒）まで、1μs毎に示している。また、同図(b)は発熱体2への通電タイミングを示している。

【0011】同図(a)に示すように、0～1μsで発熱体2が加熱され、1～2μsで核気泡が成長し、2μsから3μsに至る間にインク滴を吐出する気泡が発生し、3μsでは既にその気泡の収縮が始まっている。そして6μsで気泡が消滅するまでの間、同図の矢印a-1、a-2、a-3で示すように負圧を伴うキャビテーションが発生する。

【0012】そして、このキャビテーションによる破壊力は発熱体2を設置面から引き剥がそうとする力として働く。その衝撃力は、上記の水深1mmのオープンプールの場合、1000ton/cm²に達すると言われてい

る。

【0013】サーマルインクジェットヘッドの発熱素子の面積はおよそ40μm×40μmであるが、この面積比で換算すると、その衝撃力はおよそ16Kg（キログラム）という値になる。そして、このキャビテーション損傷の発生を防止するためには、一般的な方法として、発熱素子面にキャビテーション損傷防止層を設けることが行われている。

【0014】図10は、そのような従来の発熱素子を模式的に示す図である。同図に示すように、不図示のシリ

コン基板上に形成されたTa-Si-O層2aには、共通電極9aと個別配線電極9bに挟まれて、発熱素子2（Ta-Si-O層2aの発熱部）が形成されている。この発熱素子2上にはキャビテーション損傷防止層としての自己酸化膜2bが形成されている。

【0015】ところで、上述したサーマルインクジェットヘッドは、シリコン基板上にモノリシックに形成されるものであり、発熱素子の大きさは、およそ40μm×40μmである。この上に熱酸化による自己酸化膜が形成されている。この自己酸化膜の厚さは数十Åである。モノリシック構造の場合、加熱温度には400℃程度までという限界があって、これ以上加熱温度を上げて上記の膜厚を厚くすることはできない。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】ところが、より信頼性の高いつまり損傷発生率の低いサーマルインクジェットヘッドを製作しようすると、少なくとも100Å以上の膜厚の保護膜が必要になることが判明している。したがって、上記の自己酸化膜では膜厚が薄すぎるという問題を有していた。

【0017】このため、自己酸化膜ではなく他の適宜の材料を用いて専用の保護膜を形成する必要があった。このような専用の保護膜材料としては、酸化シリコン（SiO₂）、酸化マグネシウム（MgO）、酸化アルミニウム（AlO₃）、酸化タンタル（TaO）、酸化ジルコニウム（ZrO）等が知られている。

【0018】ところで、保護膜は厚ければ良いというものではなく、厚すぎると発熱素子の気泡発生のための発熱効率が低下し、エネルギー損失が大きくなって極めて不経済である。したがって、厚くても500Å以下であることが望ましいが、上記の保護膜材料のなかで、実用上500Å以下の膜厚では保護膜として使用に耐えるものは無い。また、他に500Å以下の膜厚で保護膜として使用に耐えるものの報告もなされていない。

【0019】本発明の課題は、上記従来の実情に鑑み、100Å以上500Å以下の膜厚でキャビテーション損傷と電蝕に強い耐性を有する保護膜を備えた発熱抵抗体及びその製造方法を提供することである。

【0020】

【課題を解決するための手段】まず、請求項1記載の発明の発熱抵抗体は、基板上に複数個設けられ、供給されたインクとの界面に発熱により気泡を発生させて、対応するノズル孔からインク滴を吐出するサーマルインクジェットヘッドの発熱抵抗体であって、第1のTa-Si-O層と、該第1のTa-Si-O層上に積層され該第1のTa-Si-O層のSi/Taモル比よりも小さいSi/Taモル比の第2のTa-Si-O層と、該第2のTa-Si-O層上に形成された酸化層と、を有して構成される。

【0021】上記第1のTa-Si-O層は、例えば請

求項2記載のように、組成においてSiとTaのモル比 Si/Ta が「 $0.47 < Si/Ta < 0.75$ 」で且つ「 $25 \text{モル}\% \leq O \leq 40 \text{モル}\%$ 」であるように構成することが好ましい。また、上記第2のTa-Si-O層は、例えば請求項3記載のように、組成においてSiとTaのモル比 Si/Ta が「 $0 < Si/Ta \leq 0.15$ 」であるように構成することが好ましい。また、上記酸化層は、例えば請求項4記載のように、膜厚が100Å～500Åであるように構成する。

【0022】次に、請求項5記載の発熱抵抗体の製造方法は、サーマルインクジェットヘッドの発熱抵抗体の製造方法であって、Ta板に所定の量のSiを埋め込んだ第1のターゲットを使用して基板上に第1のTa-Si-O層を形成する第1のスパッタリング工程と、上記第1のTa-Si-O層上に上記第1のターゲットよりも少ない割合のSiをTa板に埋め込んだ第2のターゲットを用いて上記第1のTa-Si-O層上に第2のTa-Si-O層を形成する第2のスパッタリング工程と、上記第2のTa-Si-O層上の発熱部となる領域に熱酸化膜を形成するアニール工程と、を含んで成る。

【0023】そして、例えば請求項6記載のように、上記第1のターゲットのSi/Taモル比は1/3であり、上記第2のターゲットのSi/Taモル比は1/9であることが好ましい。また、上記第1及び第2のスパッタリング工程は、例えば請求項7記載のように、ともに、真空度が $1 \times 10^{-6} \text{Torr}$ 以下、基板温度が $150^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 、成膜速度が $15 \text{Å/min} \sim 40 \text{Å/min}$ で、アルゴンガス雰囲気中で行われるようにする。また、上記アニール工程は、例えば請求項8記載のように、 400°C 、10分間の熱処理であり、上記発熱部への配線パターン形成後に行うことが好ましい。

【0024】これにより、エネルギー効率良く気泡を発生し且つキャビテーション損傷や電蝕を受け難い保護層を備えた発熱素子が実現する。

【0025】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面を参照しながら説明する。図1(a)は、一実施の形態における、フルカラー・サーマルインクジェットヘッド（以下、単にカラーヘッドという）を示す図であり、同図(b)は、そのカラーヘッドをシリコンウエハ上に多数形成した状態を示す図である。同図(a)に示すカラーヘッド10は、やや大きな基板11上に、4個の単一ヘッド12(12a、12b、12c、12d)が並んで配置された形状で構成される。

【0026】上記の各単一ヘッド12には、多数のノズル(オリフィス)から成る1列のノズル列13がオリフィス板14に形成されており、カラーヘッド10全体としては、4列のノズル列13が形成されている。これらのノズル列13は、例えば右方から左方に順に、減法混色の三原色であるイエロー(Y)、マゼンタ(M)、シ

アン(C)の3色のインク及び文字や画像の黒部分に専用されるブラック(Bk)のインクを夫々吐出するように構成される。

【0027】このようなカラーヘッド10は、解像度が360dpiの場合であれば、概略8.5mm×19.0mmの大きさのチップに、128ノズル×4列=640ノズルを備えることが可能であり、また、解像度が720dpiの場合であれば、ほぼ8.5mm×19.0mmの大きさのチップに256ノズル×4列=1280ノズルを形成することが可能である。

【0028】そして、同図(b)に示すように、そのようなカラーヘッド基板が、1枚のシリコンウエハ15上に、スクライブラインで区画されて、多数(例えば90個以上)形成され、後述する製造工程を経て同図(a)に示すように完成した後、シリコンウエハ15から個々に切り出される。

【0029】図2(a)は、上記のカラーヘッド10の製造工程の最初の工程を示す図であり、上段に平面図を示し、中段に上段のA-A'断面矢視図を示し、下段に上段のB-B'断面矢視図を示している。また、図2(b)は、図2(a)に続く工程を示しており、その上段、中段及び下段に示される部位は、図2(a)の上段、中段及び下段に示す部位に対応している。そして、図2(c)は、最後の工程を示す図であり、上段に図1(a)を拡大して示している。この上段並びに中段及び下段に示される部位は、図2(a)の上段、中段及び下段に対応する部位である。尚、これらの図2(a),(b),(c)には、図示する上での便宜上、128個又は256個の発熱素子及びオリフィスを、5個の発熱素子及びオリフィスで代表させて示している。

【0030】以下、図2(a),(b),(c)を参照しながら、カラーヘッド10の製造方法を、基本的な製造方法から先に説明する。まず、工程1として、4インチ以上のシリコンウエハ上に区画された個々の基板に、LSI形成処理により駆動回路とその端子を形成すると共に、厚さ1～2μmのパッシベーション膜を形成し、この後上記端子へのコンタクト孔明けを行うと共に不用部分のパッシベーション膜を除去する。

【0031】次に、工程2として、スパッタリング技術などの薄膜形成技術を用いて、Ta-Si-Oからなる発熱素子を形成するための発熱抵抗膜を4000Åの厚みで成膜し、共通電極と個別配線電極を形成するための電極膜を形成する。この電極膜は、W-Al(又はW-Ti、W-Si)などからなるバリアメタル膜に、Auによる電極膜を積層した多層構造とすることが好ましい。そして、ホトリソ技術によって電極膜に(バリアメタル膜が形成されている場合はそのバリアメタル膜も)配線部分のパターンを形成し、発熱抵抗膜には例えばほぼ40μm×40μmの正方形の露出部を形成する。これにより微細な発熱素子(発熱部)のパターンが形成さ

れる。

【0032】図2(a)は、上記の工程1及び工程2が終了した直後の状態を示している。すなわち、基板11上には駆動回路16とその端子17(図1(a)参照)が形成され、更に共通電極18(18a、18b)、共通電極給電端子19(図1(a)参照)、個別配線電極21、多数の発熱素子22が形成されている。

【0033】続いて、工程3として、個々の発熱素子22に対応するインク路を形成すべく感光性ポリイミドなどの有機材料からなる隔壁部材をコーティングにより高さ20 μ m程度に形成し、これをパターン化した後に、30分〜60分、場合によって2時間、300℃〜400℃の熱を加えるキュア(乾燥硬化、焼成)を行い、キュア後の高さ10 μ mの上記感光性ポリイミドによる隔壁を基板11上に形成して固着させる。

【0034】更に、工程4として、ウェットエッチングまたはサンドブラスト法などにより上記基板11の面に溝状のインク供給路を形成し、更にこのインク供給路に連通し下面に開口するインク給送孔を形成する。

【0035】図2(b)は、上述の工程3及び工程4が終了した直後の状態を示している。すなわち、溝状のインク供給路23及び筒状のインク給送孔24が形成され、インク供給路23の左側に位置する共通電極18(18a)部分と、右方の個別配線電極21が配設されている部分、及び各発熱素子22間に、隔壁25(25、25-1、25-2)が形成されている。この隔壁25は、個別配線電極21上の部分25-1を櫛の胴とすれば、各発熱素子22間に伸び出す部分25-2は櫛の歯に相当する形状をなしている。

【0036】これにより、この櫛の歯を仕切り壁として、その歯と歯の間の付け根部分に発熱素子22が位置する微細な個別インク路が、発熱素子22の数だけ形成される。この櫛の歯の長さを変えることによりインクの流通するコンダクタンスが変わり、また隣接する個別インク路を流動するインク間の干渉にも影響する。

【0037】この後、工程5として、ポリイミドからなる厚さ10〜30 μ mのフィルムのオリフィス板を、その片面に接着剤としての熱可塑性ポリイミドを極薄に例えば厚さ2〜5 μ mにコーティングし、上記積層構造の最上層に張り付けて、隔壁25によって形成されたインク路に蓋をし、これにより、微細な個別インク路と共通インク路を形成する。そして、200〜300℃で加熱しながら加圧してオリフィス板を固着させる。続いて、オリフィス板表面にNi、Cu又はAlなどの厚さ0.5〜1 μ m程度の金属膜を形成する。

【0038】更に、工程6として、オリフィス板の上の金属膜をパターン化して、ポリイミドを選択的にエッチングする為のマスクを形成し、続いて、オリフィス板をヘリコン波エッチング装置などにより上記の金属膜マスクに従って、40 μ m ϕ 〜20 μ m ϕ の孔空けをして多

数のノズル孔(オリフィス)を一括形成する。

【0039】図2(c)は、上記の工程5及び工程6が終了した直後の状態を示している。すなわち、基板11の最上層に、片面に熱可塑性ポリイミド26をコーティングされたオリフィス板14が、駆動回路端子17及び共通電極給電端子19を除く全領域を覆って積層され、これにより、上述したインク路が上を覆われて、隔壁25の厚さ10 μ mに対応する高さの坑状の個別インク路28が形成され、この個別インク路28と前述したインク供給路23とを連通させる高さ10 μ mの共通インク路29が形成されている。

【0040】そして、オリフィス板14には、その上面に金属膜31が形成され、発熱素子22に対応する部分にインク吐出用のノズル孔(オリフィス)32がドライエッチングによって形成されている。このように、1列のノズル孔32を備えた単一ヘッド12が作成され、これらが4個連設されて、図1(a)に示したフルカラー・サーマルインクジェットヘッド(カラーヘッド)10がシリコンウエハ15(図1(b)参照)上に完成する。

【0041】尚、上記のマスク用の金属膜はNi、Cu、又はAlなどを使うことで樹脂と金属膜との選択比が概略100程度得られる。したがって、20〜40 μ mのポリイミドフィルムのドライエッチングには1 μ m以下の金属膜でマスクを形成することで十分である。

【0042】このように、4列の単一ヘッドからなるカラーヘッド10をモノリシックに構成することは、上述した製造方法によれば可能であり、各列の位置関係も今日の半導体の製造技術により正確に配置することが可能である。

【0043】ここまでのウエハの状態では処理される。そして、最後に、工程7として、ダイシングソーなどを用いてスクライブラインに沿ってカッティングし、単位毎に個別に分割して、実装基板にダイスボンディングし、端子接続して、実用単位のカラーヘッド10が完成する。

【0044】このカラーヘッド10は、印字に際しては各発熱素子22が印字情報に応じて選択的に通電され、瞬時に発熱して膜沸騰現象を発生させ、その発熱素子22に対応するノズル孔32からインク滴が吐出される。このようなサーマルインクジェットヘッドではインク滴はノズル孔の径に対応する大きさの略球形で吐出され、紙面上に略その倍の径の大きさとなって印字される。

【0045】ところで、上述したカラーヘッド10の製造工程においては基本的な製造方法を説明したが、本実施の形態における特徴として、上述の基本的製造方法に加えて、発熱素子22の形成には特別な工夫が凝らされている。そして、この工夫によって、エネルギー効率良く気泡を発生させると共に、キャビテーション損傷や電蝕に強い耐性を持った発熱素子を得るようにしている。以下、これについて説明する。

【0046】図3は、本実施の形態におけるカラーヘッ

ド10を製造する工程2において形成される発熱素子22の形状を模式的に示す図である。尚、同図には、図2(a),(b),(c)を参照可能なように、図2(a),(b),(c)に示した構成と同一の部分には、図2(a),(b),(c)と同一の番号を付与して示している。

【0047】本実施の形態におけるサーマルインクジェットヘッド(カラーヘッド)の製造において、先ず前述した工程2では、図3に示すように、薄膜形成技術によりTa-Si-Oからなるおおよそ7000Åの厚みの抵抗体膜が2層構造で成膜される。更にこの上に電極膜が形成され、ホトリソ技術により、電極膜には共通電極18と個別配線電極21の電極パターンが形成され、2層構造の抵抗体膜には40μm×40μmの発熱部22の発熱素子パターンが形成される。

【0048】上記2層構造の抵抗体膜の下部のTa-Si-O層22a(第1のTa-Si-O層)と上部のTa-Si-O層22b(第2のTa-Si-O層)とでは、上部のTa-Si-O層22bの方が下部のTa-Si-O層22aよりもSiの割合が少なく形成されている。すなわち、TaとSiのモル比をTa/Siと表わすと(以下同様)「上部層のTa/Si」>「下部層のTa/Si」となっている。

【0049】この構造を形成させるためには、次の方法に依っている。すなわち、スパッタ装置を用いて、下部の第1層目22aは、Ta板に所定の量のSiを埋め込んだターゲットを使用し(例えばモル比でTa:Si=3:1)、真空層内を 1×10^{-6} Torr以下に排気した後、アルゴンガスを所定量導入し、基板温度を150℃から400℃、好ましくは約200℃とし、且つ成膜速度を15Å/minから40Å/min、好ましくは約20Å/minとして3600Å程度の厚さに通常よりゆっくり成膜した後、上部の第2層目22bは、第1層目22a上に別のターゲット(例えばモル比でTa:Si=9:1)を用いて第1層目22aの膜よりもSiの割合の少ない膜を、上記の成膜に連続して第1層目22aと同条件で3400Å程度の厚さに成膜する。尚、この工程において、スパッタリング電力を変えることにより、得られるTa-Si-O膜の組成を変化させることができる。この後に、配線パターンを形成する。

【0050】このように上部層22bとして下部層22aよりもSiの割合が少なくTaの割合の多い膜を形成しておいて、次に400℃で10分間のアニール(熱処理)を行って熱酸化させる。この熱酸化により、発熱部22上にTaSiO膜の自己酸化保護層22b-1が100Å以上500Å以下の厚さで形成される。尚、上記のアニール工程では、上部層22bのTaの組成比が大きいから、200℃程度のアニール温度でも、時間を10分以上かければ充分な厚さの酸化膜が得られる。

【0051】一般にTa-Si-Oの酸化膜は、図10に示したように薄くても、キャビテーション損傷や電蝕

に強い耐性を示すが、サーマルインクジェットヘッドとしての信頼性の上では不満の残るものであった。

【0052】しかし、上記のように100Å以上の厚さであると、サーマルインクジェットヘッドとしての信頼性を考えても、キャビテーション損傷及び電蝕への耐性は充分であるといえる。また、下部層と第2層は、Siの含有比率が異なるだけで、それぞれ同様なTa-Si-O層であるので密着性に優れており、成膜後は殆ど一体化していて、この点においても発熱部22として熱効率等の面で良好な状態を維持することができる。

【0053】この場合、上部層の自己酸化膜以外の部分はTaの含有率が大きい為に抵抗率が小さく、これだけでは充分な発熱が得られないが、本発明では下部層に抵抗率の大きいTa-Si-O層を配しているの、発熱抵抗膜全体としては充分な発熱が得られる。

【0054】図4(a),(b)は、Ta-Si-O膜の熱処理(アニール)前後の化学結合状態の変化を調べるために、X線光電子分光法(ESCA)によって表面の状態を測定した結果を示す図である。熱処理は400℃10分間である。同図(a)は熱処理前の測定データあり、横軸にバインディングエネルギーを「34」から「20」まで示し、縦軸に測定カウント値を「0」から「10000」の上まで示している。そして、同図(b)は熱処理後の測定データであり、横軸にバインディングエネルギーを上記同様に「34」から「20」まで示し、縦軸には測定カウント値を「0」から「14000」の上まで示している。

【0055】同図(a)に示すように、熱処理前では、Ta単体の4fピークと、Ta₂O₃と同等の結合を示す4fピークが観測される。そして、同図(b)に示すように、熱処理後は、Ta単体の4fピークは消えて、Ta₂O₃的結合を示す4fピークの強度が、熱処理前の4fピーク(同図(b)には太い実線で示す)よりも強くなっていることが確認できた。

【0056】図5(a),(b)も、上記と同様にTa-Si-O膜の熱処理前後の化学結合状態の変化を調べるために、X線光電子分光法(ESCA)によって表面の状態を測定した結果を示す図である。同図(a)は熱処理前の測定データあり、横軸にバインディングエネルギーを「110」から「94」まで示し、縦軸には測定カウント値を「0」から「5000」の上まで示している。そして、同図(b)は熱処理後の測定データであり、横軸にバインディングエネルギーを上記同様に「110」から「94」まで示し、縦軸には測定カウント値を「0」から「6000」の上まで示している。

【0057】同図(a)に示すように、熱処理前では、Siの2P軌道からの信号は、Ta-SiとTaSiOx及びSiOxであることを示している。そして、同図(b)に示すように、熱処理後は、Siのピークにおいては、SiO₂などの絶縁性の良好な酸化膜と同等の結

合は形成されず、あまり変化していないことが確認できた。

【0058】以上から、Ta-Si-O膜での酸化は、Ta原子の周りを中心に行進すると考えられる。そのため、Taが豊富な膜を形成すれば、より熱酸化が進行すると予想される。そのため、Si/Taの割合を変化させた成膜実験をした。

【0059】図6は、Ta-Si-Oの組成が異なる5種類の試料(Ta-Si-O膜)によるアニール前とアニール後の抵抗率($m\Omega cm$)を示す図表である。同図は、試料番号と、これらの試料番号の試料のアニール前の組成(Ta、Si、Oの割合、モル%)、アニール前の抵抗率とアニール後の抵抗率($m\Omega cm$)、成膜装置ID、分析方法、及びSi/Taモル比を示している。

【0060】試料番号1及び2の膜の形成は、通常のDCスパッタリング装置を使用した。この装置を表ではAと表記している。ターゲットには、Ta板に所定の量のSiを埋め込んだものを使用した。真空室内を 1×10^{-6} Torr以下に排気した後、アルゴンガスを所定量導入し、スパッタを行った。基板温度は約200℃、成膜速度は約20Å/minである。組成変化は、スパッタ電力を変えることによって行った。

【0061】また、試料番号3、4及び5に示す膜の形成は、DCマグネトロンスパッタリング装置を使用した。この装置を表ではBと表記している。ターゲットには、Ta板に所定の量のSiチップを置いたものを使用した。基板温度は成り行き、成膜速度は約100Å/minである。組成変化は、ターゲット内のSiの割合を変化させて行った。

【0062】成膜後のアニール処理後において、試料番号1及び2の試料の酸化膜の厚みは、50Å程度であり、従来のものと同等の厚さの表面酸化膜であった。また、アニール後も4探針法シート抵抗の測定が可能であり、この点からも良好な酸化膜となっていないことが判明した。

【0063】試料番号3の試料は、Ta単体のターゲットである。Taは結晶化しており、TaSiをターゲットとした他の膜と異なっている。TaSiO膜がキャビテーション損傷に良好な耐性を示すのは、アモルファスであるからと考えられるので、この試料番号3の試料は除外する。この試料以外はアニール前後で全てアモルファスであった。

【0064】そして、試料番号4及び5の膜は、アニール後も4探針法シート抵抗の測定は不可能であり、良好な酸化膜となっていることが判明した。図7は、上記の試料番号4の試料のオージェ光電子分光の深さ方向の分析結果を示す図である。同図は横軸にスパッタリング時間を分単位で表わし、縦軸に膜組成の濃度を表している。同図から、厚さ約200Åの酸化膜が形成されることが判明する。また、実験では、Taの割合を増加

させることによって、膜厚を増加させることが可能であることが判明している。

【0065】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明によれば、発熱部を形成するためのTa-Si-Oからなる発熱抵抗膜を下部層とそれよりもSiの組成比が小さい上部層の2層構造とするので、熱処理により上部層のTa-Si-O膜に形成する酸化膜を100Å以上の厚さに形成でき、したがって、キャビテーション損傷及び電蝕に強い耐性を有する発熱抵抗膜を備えた信頼性の高いサーマルインクジェットヘッドを作成することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)は一実施の形態におけるフルカラーのサーマルインクジェットヘッドを示す図、(b)はその基板(チップ)をシリコンウエハ上に多数形成した状態を示す図である。

【図2】(a)はサーマルインクジェットヘッド製造の最初の工程を示す平面図と断面図、(b)は次の工程を示す平面図と断面図、(c)は最後の工程を示す平面図と断面図である。

【図3】本実施の形態におけるサーマルインクジェットヘッドに形成される発熱素子の形状を模式的に示す図である。

【図4】(a),(b)はTa-Si-O膜の熱処理前後の化学結合状態の変化をX線光電子分光法(ESCA)によって測定した結果を示す図(その1)である。

【図5】(a),(b)はTa-Si-O膜の熱処理前後の化学結合状態の変化をX線光電子分光法(ESCA)によって測定した結果を示す図(その2)である。

【図6】Ta-Si-Oの組成が異なる5種類の試料(Ta-Si-O膜)によるアニール前とアニール後の抵抗率($m\Omega cm$)を示す図表である。

【図7】試料番号4の試料のオージェ光電子分光の深さ方向の分析結果を示す図である。

【図8】(a),(b),(c)はインクジェットヘッドの発熱素子の発熱面に平行な方向へ吐出する構成を示す図、(d),(e),(f)は発熱素子の発熱面に垂直な方向に吐出する構成のものを示す図である。

【図9】(a),(b)はインク滴の吐出に係るキャビテーション気泡の成長と消滅の過程を模式的に示す図である。

【図10】従来の発熱素子の薄い酸化膜層を模式的に示す図である。

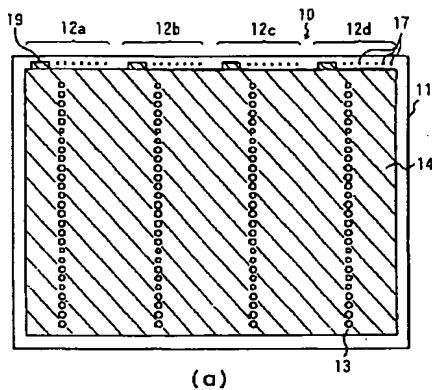
【符号の説明】

- 1 シリコン基板
- 2 発熱素子(発熱体)
- 2a Ta-Si-O層
- 2b 自己酸化膜
- 3 オリフィス板
- 4 オリフィス

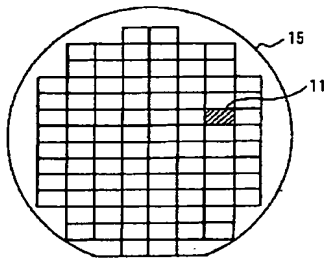
13

- 5 インク
- 5' 押し出されたインク
- 6 膜気泡
- 7 インク滴
- 8 オープンブール
- 9a 共通電極
- 9b 個別配線電極
- 10 一実施の形態におけるサーマルインクジェットヘッド
- 11 基板(チップ)
- 12 (12a、12b、12c、12d) モノカラーヘッド
- 13 ノズル列
- 14 オリフィス板
- 15 シリコンウエハ

【図1】

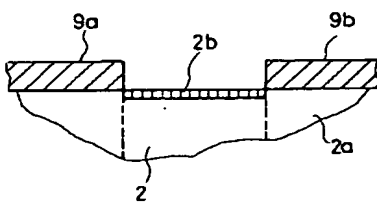


(a)



(b)

【図10】



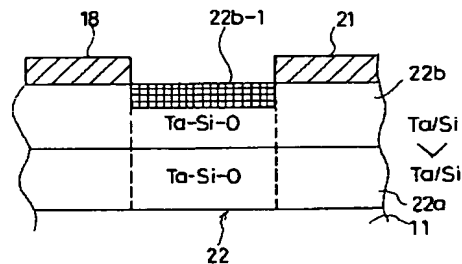
2

14

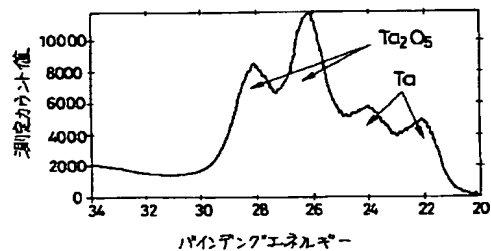
- * 16 駆動回路
- 17 端子
- 18 (18a、18b) 共通電極
- 19 共通電極給電端子
- 21 個別配線電極
- 22 発熱素子
- 23 インク供給路
- 24 インク給送孔
- 25 (25、25-1、25-2) 隔壁
- 26 熱可塑性ポリイミド
- 28 個別インク路
- 29 共通インク路
- 31 金属膜
- 32 ノズル孔(オリフィス)

*

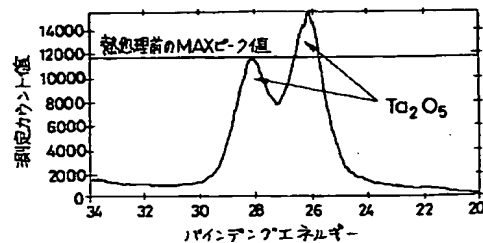
【図3】



【図4】

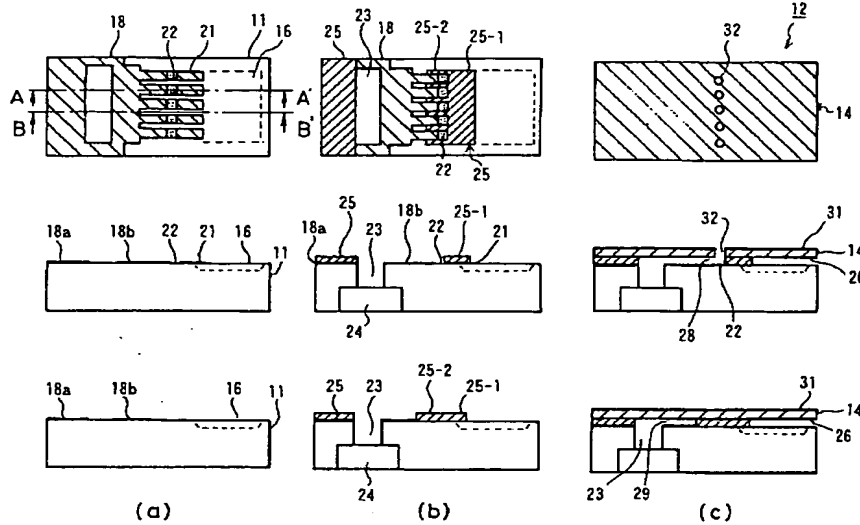


(a)



(b)

【図2】

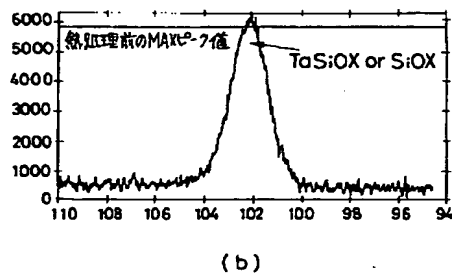
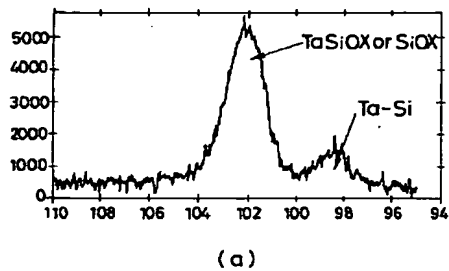


【図6】

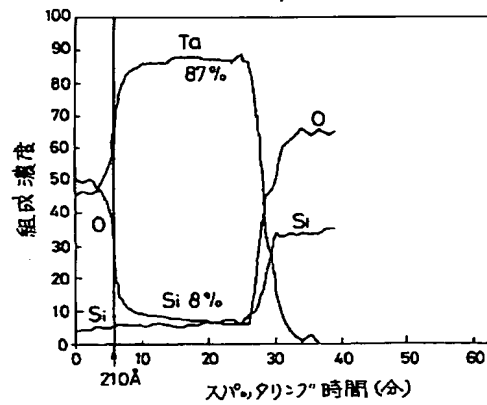
各種Ta-Si-O系の組成と抵抗率

材料番号	組成 (%) (アニール前)	抵抗率 (mΩ・cm) アニール前	アニール後	成膜装置	分析方法	Si/Ta
1	Ta 48, Si 22, O 28	4.5	5.1	A	XPS, AES	0.45933
2	Ta 43, Si 26, O 28	5	5.7	B	XPS, AES	0.67419
3	Ta 95, Si 4, O 1	0.4	0.4	B	AES	0.010
4	Ta 87, Si 8, O 5	0.36	0.36	B	AES	0.091954
5	Ta 85, Si 10, O 5	0.34	0.34	B	AES	0.117647

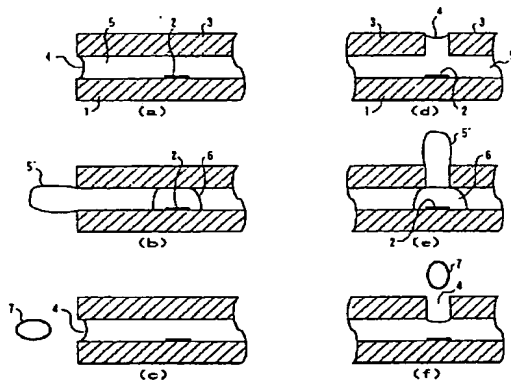
【図5】



【図7】



【図8】



【図9】

